

## SZEMLE

### Ionszelektív elektródok alkalmazása ionaktivitás közvetlen mérésére talajtani és agrokémiai vizsgálatokban

A modern talajtan fő célja a talajképződési folyamatok törvényszerűségeinek egzakt, kvantitatív leírása. Ennek megközelítésére szükség van elsősorban a talajban végbemenő anyag- és energiaforgalom összefüggéseinek fizikai, kémiai, biológiai és egyéb módszerekkel történő feltárására és számszerű jellemzésére.

Az utóbbi évtizedekben számos kísérlet történt olyan kvantitatív módszerek kidolgozására, amelyeknek segítségével becsülhető:

- a talaj folyadékfázisa különböző alkotórészeinek a szilárd fázisra gyakorolt hatása;
- a talajban levő ásványi tápanyagok növények általi hozzáférhetősége;
- egyes elemek és vegyületek mozgékony-sága a talajban, anyageloszlás a talajszelvényben.

Lehetőség van-e folyamatok termodinamikai alapon történő energetikai jellemzésére is.

A fenti problémák vizsgálata során a folyadékfázisban levő ionok aktivitásának közvetlen mérése nagy szerepet játszik.

Az ionaktivitás elegyek illetve oldatok termodinamikai sajátságainak leírására bevezetett mennyiség. Értékét egyezményesen úgy szabják meg, hogy az ideális oldatok termodinamikai törvényei reális oldatokra is formálisan érvényesek maradjanak, ha a termodinamikai összefüggésekben a koncentráció értéke helyett az aktivitást helyettesítjük. Az oldatok nem ideális viselkedésén értjük azt, hogy az egyes oldott alkotórészek (ionok) energetikai viszonyait, reakcióképességét a közegben jelenlevő más alkotórészek és az oldószerek molekulái bizonyos mértékben befolyásolják. Ezt a hatást formálisan az ionaktivitással jellemezzük, mely a koncentráció függvénye. Értéke a Lewis által bevezetett egyenlet alapján:

$$a = f c$$

ahol:  $a$  = az ionaktivitás

$f$  = az aktivitási koefficiens (az oldatnak az ideálistól való eltérésének a mértéke)

$c$  = az ionkoncentráció

A fentiek alapján a koncentráció az illető ion összes mennyiségét, az ionaktivitás a reakcióban ténylegesen részt vevő ionok mennyiségét jelenti az oldatban. Oldatok esetében az aktivitást úgy definiálják, hogy végtelen híg oldatokban értéke azonos a koncentrációval (standard állapot), töményebb oldatokban pedig oly mértékben tér el a koncentrációtól, amilyen mértékben eltérnek az oldat termodinamikai sajátságai a híg oldatok sajátságaitól.

A talaj folyadékfázisában, a talajoldatban az ideális oldatok viselkedésétől való eltérés oka általában ugyanaz, mint a közönséges oldatoknál. Az eltérés mértéke azonban az utóbbinál mutatkozóknál sokkal nagyobb is lehet. Ennek oka természetes talajrendszerekben az a sokrétű kölcsönhatás, amely a szűk szilárd—folyadékfázis arány, a bonyolult sóösszetétel, szerves és ásványi kolloidok jelenléte, valamint magának a szilárd fázisnak a folyadékfázisra gyakorolt hatása révén fennáll [32].

Az ionaktivitásnak a fenti tényezőkkel való összefüggésében áll mérésének legfőbb jelentősége a talajtani és agrokémiai vizsgálatokban.

Az ionaktivitás-értékek természetesen nem jellemzik sem az illető alkotórész összes mennyiségét, sem a talajban történő megkötődés formáját, viszont jellemzik az adott ionnak azt a mennyiségét, amely a talajkémiai reakciókban — így a talajképződési folyamatokban is — ténylegesen részt vesz.

Az ionaktivitást a talajtanban elsősorban a kicserélődési reakciók egyensúlyának tanulmányozása során vezették be. Ma többek között olyan kérdések vizsgálatánál kerül előtérbe, mint különböző ionok

aktivitási koefficienseinek meghatározása talajokban, mozgékony nátriumformák felhalmozódási folyamatai, átalakulásai szikesedési folyamatok során, talajkolloidok disszociációja, sók oldhatósági viszonyainak tanulmányozása talajrendszerekben, a talaj tápanyag-szolgáltató képességének energetikai jellemzése (tápanyagpotenciál kérdése) stb. [6, 30, 32, 64, 70, 72].

Az ionaktivitás mérése során lehetőség van olyan analitikai eljárások kidolgozására, amelyeknek segítségével természetes állapotában „in situ”, vagy azt megközelítő állapotban vizsgáljuk a talajt, a szilárd-és folyadékfázis közötti egyensúlyi viszonyok nagyobb mértékű megváltoztatása nélkül. A talaj kémiai jellemzésére általában használt módszerekkel — még akkor is, ha csak egyszerű vizes kivonatban mérünk — a fenti egyensúlyt megváltoztatjuk és a mért adatokból levont következtetések is erre az utóbbi egyensúlyi állapotra vonatkozhatnak.

*Ionaktivitás és koncentráció méréseire szolgáló potenciometriás analitikai módszerek.*

A potenciometriás analitikai eljárások már több évtizedes múltra tekintenek vissza a talaj—növény—víz rendszer vizsgálatában. Két módszerük ismeretes:

1. direkt potenciometria, melynek során a kérdéses ion potenciálját mérjük, és abból számítjuk a keresett alkotórész aktivitását (koncentrációját);

2. potenciometriás titrálás, melynél a potenciál-változást mérjük a titrálás végpontjának meghatározása érdekében.

Direkt potenciometriás módszerrel kezdetben elsősorban pH-mérést végeztek. Az ilyen vizsgálatok a talajtani és agrokémiai elemzéseknél mint rutinvizsgálatok széles körben elterjedtek és ma is használatosak. Később már számos egyéb ionfajta mérése is lehetővé vált, mielőtt az adott mérendő ionra nézve reverzibilisen működő indikátorelektrod állt rendelkezésre. Potenciometriás titrálásokat szintén régóta végeznek talaj és növény kivonatokban egyes alkotórészek meghatározására (pl.:  $\text{Cl}^-$  ion vagy  $\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3$  lúgosság meghatározása).

Számos kation és anion direkt potenciometriás meghatározását tette lehetővé a legkülönbözőbb membrán típusú anyagokból készült reverzibilis elektrodok kifejlesztése. MARSHALL [46] a 40-es évek végén összefoglalót közölt agyagmembrán-elektrodok készítésének módszeréről és talajkivonatok kationaktivitásának mérésére történő alkalmazásuk lehetőségeiről. Az 50-es évek végén BOWER [7], ALJOSIN és BOLDIREV [1] ORLOV és CUKURINA [54], DI

GLÉRIA és DARAB [25] valamint mások [48] alkálifémek meghatározására üvegmembrán típusú elektrodokat használtak talajkivonatokban (az egyes elektrodok tárgyalása során eredményeikről részletesen is szó lesz).

A 60-as években nagy fejlődés ment végbe az ionszelektív elektrodok legkülönbözőbb fajtáinak kifejlesztése terén. PUNGOR [59] 1967-ben részletesen ismertette az ionszelektív membránelektrodok alkalmazásának elméleti alapjait, a gyakorlatban történő felhasználás lehetőségét és területeit.

A nemzetközi és hazai kereskedelemben forgalomban levő típusok már nemesak a vegyipar különböző ágainak igényeit elégítik ki, hanem a biológia, orvostudomány különböző területei, környezetvédelem, élelméztudomány stb. egyre szélesebb körben alkalmazzák őket mind rutinvizsgálatok, mind alapkutatás céljára.

A hazai kereskedelemben az import ionszelektív elektrodok egész sora kerül forgalomba, igen jó szelektivitással és a legkülönbözőbb kivitelben, az ionaktivitás közvetlen leolvasására szolgáló, speciálisan kifejlesztett ionométerekkel együtt. A ma forgalomban levő elektrodok élettartama általában jóval hosszabb, mint a néhány évvel ezelőtt kaphatóké. Az üvegmembránosoktól 3—4 évre garantálják, a szilárd és folyadékmembrános elektrodokat pedig cserélhető membrános kivitelben árusítják. A hazai ipar szintén évről-évre újabb és jobb minőségű típusokat bocsát forgalomba és kaphatók hozzá megfelelő érzékenységgel laboratóriumi és hordozható pH-mérők is.

Az újonnan kifejlesztett elektrod típusok közé tartoznak az egyre tökéletesebb üvegmembránokat valamint reverzibilis és érzékeny szilárd membránokat tartalmazó elektrodok. Az ún. homogén membrán-elektrodok a membránpotenciált létrehozó anyagból állnak, heterogén membrán-elektrod esetében a membránhatású anyagot mint töltőanyagot diszpergálják a vívfázisba. A membránhatású anyag lehet csapadék (pl. nagyfelületű ezüsthalogénhid csapadék) szervesen vagy szerves ioncserélő anyag, a vívfázis pedig paraffin, műgyanta, szilikongumi stb. Ismeretesek szilárd egykristály membrán illetve gél valamint folyadékmembrán tartalmazó elektrodok is. Működésük elve azonos az üvegmembrán-elektrodokéval. Elvileg bármely ionfajta mérésére szolgáló reverzibilis elektrod előállítható, korlátozólag hat azonban a membránok kémiai behatásokra való érzékenysége és a nem kielégítő szelektivitás [4]. A direkt potenciometriás ionmeghatározás technikája ugyanaz, mint a pH mérésé, a vizsgálatok gyorsan végez-

## 1. táblázat

## Ionaktivitás mérésére használt galvánelem felépítése

vonatkozási elektród (belső)	standard oldat (membrán el. belső old.) $A_2$	membrán	mérendő oldat $A_1$	vonatkozási elektród (külső)
---------------------------------	-----------------------------------------------------	---------	------------------------	------------------------------------

hetők és megfelelő érzékenységgű és nagy bemenő ellenállású ( $10^{11} \Omega$ ) pH-mérőn kívül más műszert nem igényelnek. Ha a kívánt ionkoncentráció meghatározása direkt potenciometriás módszerrel nem is végezhető, legtöbbször lehetőség van potenciometriás titrálással történő meghatározására. Ilyenkor az ionszelektív elektrodok végpont-indikátorként szerepelnek.

Hordozható pH-mérő műszer és a szükséges ionszelektív elektrodok segítségével különböző ionokra vonatkozó elemzések szabadföldön is végezhetők, akár oldatban, akár szuszpenziókban, sőt újabb irodalmi adatok szerint [33] arra is lehetőség van, hogy megfelelően kifejlesztett elektrodokkal nedves talajban a helyszínen vagy modellekben is mérjünk.

Minden előnyük mellett azonban ismerünk kell az ionszelektív elektrodokkal történő mérések korlátait, a mérések elérhető pontosságát, ezt a mérésekből levonható következtetéseknél figyelembe kell venni.

*Az ionszelektív elektrodok működésének elve*

Az ionszelektív elektrodok az elektród típusa által megszabott minőségű ionok meghatározására alkalmasak. Membránjuk egy bizonyos ionra vagy iontípusra nézve szelektív. Híg oldatokkal érintkező kationcserélő membránok csak kationok, anioncserélő membránok csak anionok számára átjárhatóak. Ha a membrán két oldalán két különböző aktivitású oldattal érintkezik, a két felületen egymástól eltérő  $\Pi_1$  és  $\Pi_2$  Donnan-potenciál a membrán belsőjében pedig  $E_{diff}$  diffúziós potenciál lép fel. A kialakuló  $E_M$  membránpotenciál:

$$E_M = \pi_1 + \pi_2 + E_{diff}$$

Ha a membrán mindkét oldalán azonos aktivitású oldat foglal helyet, és a diffúziós potenciáltól eltekintünk, akkor  $E_M = 0$ . A valóságban azonban ilyenkor is véges nagyságú potenciált, a membrán két oldala felületének különbözőségéből eredő ún. „aszimmetria” potenciált mérjük. A membrán két oldalán fellépő potenciálkülönbséget

a Nernst-féle egyenlet fejezi ki:

$$E_M = 2,303 \frac{RT}{nF} \lg \frac{A_1}{A_2}$$

- ahol  $R$  = gázkonstans (8,314 Joule (fok · mól))  
 $T$  = hőmérséklet (Kelvin fokban kifejezve)  
 $F$  = Faraday állandó (96487 Coulomb (g · ekv.))  
 $2,303$  = átszámítási tényező, a természetes alapúról a tízes alapú logaritmusra  
 $n$  = mérendő ion vegyértéke  
 $A_1$  = a mérendő ion aktivitása az oldatban  
 $A_2$  = a mérendő ion aktivitása a standard oldatban (membrán elektród belsejében)

A membránpotenciál mérése úgy történik, hogy a membrán két oldalán elhelyezett elektrolitba, a jelenlevő kationra vagy anionra megfordítható vonatkozási elektrodot mérítünk és mérjük az 1. táblázaton feltüntetett séma szerinti galvánelem elektromotoros erejét. Ennek értékét a következő egyenlet adja.

$$E_{m.e} = E^0 + 2,303 \frac{RT}{nF} \lg \frac{A_1}{A_2}$$

ahol  $E^0$  = a standard potenciál (a belső és külső vonatkozási elektród potenciáljának és az aszimmetria potenciálnak előjeles összege). Amennyiben  $A_2$  értéke állandó, a membránnak a standard oldat felőli oldalán fellépő potenciál állandónak tekinthető és  $E^0$ -ba belefoglalható, valamint a külső vonatkozási elektród sóhúja és a mérendő oldat vagy szuszpenzió között fellépő érintkezési potenciált változatlanul tekintve a mV-ban mért potenciál csak a mérendő oldat aktivitásától függ.

Ionszelektív elektrodokkal történt direkt potenciometriás mérés során tehát, a kapott potenciálérték a mérendő ion aktivitásának logaritmusával egyenesen arányos. Az egyenes iránytangense  $\left(2,303 \frac{RT}{nF}\right)$  az ún.

Nernst-faktor, értéke a hőmérséklettől, a mérendő ion vegyértékétől és annak előjelétől függ. Egyértékű ionoknál ( $n = 1$ ) 25 °C-on a Nernst-faktor értéke 59,16. Kétértékű ionok esetében ugyanez a tényező 29,58.

#### *Ionaktivitás mérése*

Az ionszelektív elektródok kalibrálására ismert aktivitású, illetve koncentrációjú oldatokkal felvesszük az elektród-potenciál- $\lg A$ , illetve elektród-potenciál- $\lg C$  függvényt.

Ismeretlen oldatok aktivitását az elektród-potenciál-érték ismeretében a kalibrációs görbéből olvassuk le. Logaritmikus skálabeosztású műszer (ionométer) esetén megfelelő kalibrálás után az ionaktivitás értékek a műszer skálájáról közvetlenül leolvashatók.

#### *Koncentráció mérése*

Amenyiben ionkoncentrációt kívánunk mérni, az  $A = fc$  egyenlet értelmében (ahol  $a$  = ionaktivitás,  $f$  = aktivitási együttható,  $c$  = koncentráció) ismernünk kell a mérendő ion aktivitási együtthatóját. Ennek értéke függ az oldat ionerősségétől, tehát csak annak ismeretében adható meg.

Ismeretlen összetételű oldatok ionerőssége, így az egyes ionok aktivitási együtthatója nem számítható. Kidolgoztak azonban olyan eljárásokat, amelyek segítségével az ionkoncentráció közvetlenül, egyszerűen, gyorsan meghatározható. A leginkább használt módszerek a következők:

a) Viszonylag tömény indifferent (a mérendő iont vagy a mérést zavaró iont nem tartalmazó) sóoldattal állandó ionerősségre állítják be mind a mérendő, mind a kalibráló oldatokat. Ily módon az aktivitási együttható értéke állandó, a mért potenciál csak a koncentrációval arányos.

b) Az összes ionkoncentráció mérésére használják főleg nagy ionerősségű, ismeretlen összetételű oldatok mérése során azt az eljárást, amikor ismert és állandó térfogatú, a mérendő iont tartalmazó oldatot adnak a mérendő oldatokhoz. Az így beállított potenciálváltozás ( $\Delta E$ ) alapján a minta ismeretlen koncentrációja meghatározható.

#### *Potenciometriás titrálás*

Az ionszelektív elektródok segítségével potenciometriás titrálás is végezhető. Ennél olyan reverzibilis indikátorelektrodra van szükség, amelynek potenciálja függ legalább az egyik, a kémiai reakcióban

résztvevő ion koncentrációjától. Potenciometriás titrálás esetén ionkoncentrációt határozunk meg. Ily módon sok esetben lehetővé válik olyan ionok koncentrációjának potenciometriás meghatározása is, amelyekre szelektív elektródok jelenleg még nincsenek. A potenciometriás titrálás ugyan több időt vesz igénybe, mint a direkt potenciometriás mérés, de pontosabban mérhetünk. Ezt a módszert főleg  $10^{-3}$  mol/liter koncentrációnál töményebb oldatokban történő mérésekre használják.

#### *A méréseket zavaró tényezők*

Mind a direkt potenciometriás mérésnél, mind a titrálásnál, a fellépő zavaró tényezők ismerete és csökkentése vagy kiküszöbölése a pontos mérés előfeltétele. A mérést többé-kevésbé zavarhatják a mérendő oldatban levő más ionok. Kation-szelektív elektródok esetén az azonos vegyértékű kationok, az anionszelektíveknél az azonos vegyértékű anionok fejtenek ki nagyobb zavaró hatást. Ez a következő tényezőknek a Nernst-egyenletbe történő bevezetésével vehető figyelembe [52]:

$$E_{me} = E_0 \pm 2,303 \frac{RT}{nF} \lg (A_1 + K_{x1} A_x^{a_x})$$

ahol  $A_1$  = a mérendő ion aktivitása  
 $A_x$  = az  $x$  zavaró ion aktivitása  
 $n_x$  = az  $x$  zavaró ion vegyértéke  
 $K_{x1}$  = az  $x$  zavaró ionra vonatkoztatott szelektivitási tényező.  
 Ez az érték az elektródnak a zavaró ionra és a mérendő ionra vonatkozó érzékenységi hányadosa.

Az elektródokat gyártó cégek általában megadják a főbb zavaró ionokra vonatkozó szelektivitási tényezőket. Ezek közelítő értékek, segítségükkel becsülhető az adott mérésnél várható zavaró hatás nagyságrendje. Az előbbi egyenlet értelmében ez függ mind a mérendő ion, mind a zavaró ion koncentrációjának nagyságától, valamint a zavaró ion szelektivitási tényezőjétől.

Olyan zavaró ionok, amelyek az ioncserélő membránnal reakcióba lépnek, vagy azt inaktívvá teszik, az oldatban nem jelennek meg.

A membrán belsejében fellépő, már említett diffúziós potenciál miatt, az elektród-potenciál függ a hőmérséklettől, tehát pontos méréseket csak közel azonos hőmérsékleten végezhetünk. Ügyelnünk kell arra is, hogy a kalibráló és a mérendő oldat hőmérséklete szintén azonos legyen.

A mérés során, a stabil elektródpotenciál csak bizonyos idő eltelte után áll be. Ez az idő a higabb koncentrációtartományban 2—5 perc, töményebb oldatokban történő mérésnél 5—10 másodperc. Az oldat keverése csökkenti a potenciál stabilizálódásának idejét. A stabilizálódás idejére vonatkozó adatokat az egyes elektródokhoz adott használati utasítások, kézikönyvek tartalmazzák.

#### Összehasonlító (vonatkozási) elektródok

A megfelelő vonatkozási elektród kiválasztására ionszelektív elektródokkal történő mérések esetén nagy súlyt kell fektetni. (Pl: 25 °C-on 1 mV hiba 4% relatív hibát okoz egy vegyértékű ionok direkt potenciometriás mérésénél, 8%-ot kétértékű ionok mérésénél.) A vonatkozási elektród potenciáljának legalább  $\pm 1$  mV-ra állandónak kell lennie, a sóhid és a mérendő oldat érintkezésénél fellépő érintkezési potenciálnak csak kevésbé szabad változnia. Általában kalomel vagy Ag—AgCl másodfajú elektródokat használnak vonatkozási elektródként. Gyakran okoz nehézséget az, hogy a vonatkozási elektród sóhidjának ionjai a mérendő oldatba kerülve azt szennyeozhetik, ez pedig csökkenti a mérés pontosságát. Pl.: telített KCl sóhid alkalmazása esetén  $K^+$  illetve  $Cl^-$  ionok zavarhatják ezeknek vagy egyéb ionoknak direkt potenciometriás meghatározását. Potenciometriás titrálásoknál az oldat nagy térfogata miatt ez kevésbé játszik szerepet. A direkt potenciometriás mérésnél a hibát úgy küszöbölik ki, hogy a vonatkozási elektródokat indifferens sóhiddal (a mérést zavaró ionokat nem tartalmazó sóoldat) csatlakoztatjuk a vizsgálandó oldathoz. (Kettős sóhidas vonatkozási elektródot alkalmazunk.) A különböző felépítésű vonatkozási elektródok nem mindig felelnek meg együtt mindkét fenti követelménynek. Ahol viszonylag stabil az érintkezési potenciál (pl. telített KCl sóhídnál) a szivárgás okozta szennyeződés zavar, ahol viszont higabb oldat a sóhid, bizonytalanra teszi a mérést az érintkezési potenciál változása. Ez utóbbi különösen szuszpendált részecskéket tartalmazó közegben játszik szerepet (pl. a talajszuszpenzió vagy póp). Az érintkezési potenciál változás okának, irányának és nagyságrendjének kérdése már az üvegmembrán-elektrodok pH mérésre történő felhasználásának kezdeti időszakában felmerült és az adatok interpretálhatósága nagy vitát váltott ki [16, 18, 56, 57, 58, 60]. Az ionaktivitás közvetlen meghatározása során mV-ot mérünk, ennek kismértékű eltolódása is nagy hibát okoz-

hat, ezért az érintkezési potenciál stabilizására itt még nagyobb figyelmet kell fordítani. A direkt potenciometriás mérések-nél tapasztalt mérési bizonytalanságoknak ma még legfőbb oka a vonatkozási elektród nem megfelelő volta. Az egyes gyártó cégek általában megadják, hogy az adott típusú ionszelektív elektródhoz milyen típusú, felépítésű vonatkozási elektróddal lehet a körülményekhez képest legpontosabban mérni.

#### Talajtani és agrokémiái elemzéseknél használt vagy használható elektródok

Az 2. táblázaton a forgalomban levő főbb ionszelektív membránelektrod-típusokat, felépítésüket és a mérési körülményekre vonatkozó néhány adatot tüntetünk fel.

**$Na^+$  szelektív elektródok** — A jelenleg forgalomban levő  $Na^+$  elektródok membránja Na szelektív üvegmembrán, vagy szilárd ioncserélő anyag. A  $Na^+$  ionra vonatkozó szelektivitás nagysága a membrán-összetétel függvénye. A legtöbb  $Na^+$  elektródra a következő szelektivitási értékek jellemzőek.

Zavaró kation	Szelektivitási tényező
$H^+$	$5 \times 10^3$
$Li^+$	$2 \times 10^{-3}$
$K^+$	$1 \times 10^{-3}$
$Rb^+$	$3 \times 10^{-5}$
$NH_4^+$	$3 \times 10^{-5}$
$Ag^+$	350—1000
$Tl^+$	$2 \times 10^{-4}$

$Ag^+$  ionra az elektród jobban reagál, mint a  $Na^+$  ionra, zavar a nagy  $H^+$  ionkoncentráció is. Az előbbi talajtani és agrokémiái vizsgálatoknál általában nem játszik szerepet, az utóbbi zavaró hatása az oldat pH-jának megfelelően magasra ( $pH = pNa^+ + 3$ ) történő beállításával kiküszöbölhető.

Az optimális méréstartomány általában  $10^{-1} - 10^{-5}$  mól, a kimutathatóság határa  $10^{-6}$  mól.

Az első, alumíniumtartalmú nátriumszilikát üvegből készült elektródokat az 50-es évek végén kezdték használni talajvizsgálatok céljára elsősorban a Szovjetunióban és az Egyesült Államokban. Az elsőként használt különböző összetételű üvegmembránok még más, főleg egyértékű kationokra közel azonos mértékben reagáltak, mint a nátriumra.



## 1. táblázat

Talajtani és agrokémiai elemzéseknél használt vagy használható, jelenleg forgalomban levő ionszelektív elektródtípusok [13]

Elektród	Membrán típus	Zavaró ion vagy körülmény	Zavaró hatás csökkentése
Na <sup>+</sup> K <sup>+</sup>	Üveg, szilárd	Ag <sup>+</sup> , alacsony pH Nagy Na <sup>+</sup> konc.	pH beállítás A kivonat Na <sup>+</sup> koncentrációjának megfelelő beállítása
Ca <sup>2+</sup>	Folyadék, gél	Zn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> savas közeg savas közeg	pH beállítás (>5,5)
Kétértékű kationokat mérő	Folyadék		pH > 7
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> NH <sub>3</sub> <sup>-</sup> BF <sub>3</sub> <sup>-</sup> F <sup>-</sup>	Folyadék Gázérzékeny Folyadék, gél Szilárd	Cl <sup>-</sup> , Acetát, HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
Cl <sup>-</sup>	Folyadék, szilárd	pH < 5, üvegedény nagy Ca <sup>2+</sup> konc. NH <sub>3</sub> , Br <sup>-</sup> , J <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup>	hígítás pH beállítás
Br <sup>-</sup> J <sup>-</sup> SCN <sup>-</sup> S <sup>2-</sup> , Ag <sup>+</sup>	Szilárd Szilárd Szilárd Szilárd	Cl <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup> , CN <sup>-</sup> , J <sup>-</sup> Cl <sup>-</sup> , Br, CN <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup>	
CN <sup>-</sup> Cu <sup>2+</sup> Pb <sup>2+</sup> Cd <sup>2+</sup>	Szilárd Szilárd Szilárd Szilárd	pH < 10 oxidálódás  Komplexbépzők, pH > 7	pH beállítás, anaerob körülmények pH beállítás

BOWER [7] az általa készített nátrium üvegelektrodot öntözővizek és talajkivonatok nátriumion-tartalmának meghatározására használta. Előzetes kísérletei során megállapította, hogy NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> és NaHCO<sub>3</sub> oldatokban az oldatban levő Na<sup>+</sup> ion aktivitása és az üvegelektrod potenciálja között viszonylag széles koncentrációtartományban lineáris összefüggés van. A mérést semleges, és az összes kationokra vonatkozóan 10 mgé/liternél hígabb oldatokban végezte. A K<sup>+</sup> ionok zavaró hatását tetrafenilboráttal való komplexbe vitelük útján küszöbölté ki. Az így előkészített minták Na<sup>+</sup>-tartalma a lángfotométerrel mért értékekkel jól egyezett [7].

KOMAROVA és KRJUKOV [31] sokféle összetételű üvegmembránból készült elektródot kalibráltak és próbáltak ki nátriumhumát-oldatok nátriumion aktivitásának meghatározására. Több olyan üvegmembránt találtak, amely alkalmasnak látszott megfelelő pontosságú Na<sup>+</sup> aktivitás mérésekre talajkivonatokban és szuszpenziókban.

DI GLÉRIA és DARAB [25] hazánkban elsőként alkalmaztak Na<sup>+</sup> szelek-

tív üvegmembrán elektródokat talaj-elemzések céljára. Az általuk használt szövet gyártmányú üvegmembránnal készült elektródok elektródpotenciálja NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaHCO<sub>3</sub> és Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oldatokban lineárisan változott az oldat Na<sup>+</sup> ionjainak aktivitásával. A Na<sup>+</sup> ionok mellett jelenlevő anionok a mérést többé-kevésbé befolyásolták. Ezért talajkivonatok mérése során a Cl<sup>-</sup> ion kivételével a többi aniont leválasztották. A K<sup>+</sup> befolyását a talaj-oldatban más módszerekkel mért K<sup>+</sup> ionok mennyiségének figyelembevételével korrigálták.

BOWER [8] később olyan Na<sup>+</sup> elektródot fejlesztett ki, amely már jóval szelektívebb volt Na<sup>+</sup> ionra, mint K<sup>+</sup> ionra. A vizek és talajkivonatok Na<sup>+</sup>-tartalmának meghatározását 7 pH-jú n Mg acetáttal történő 1 : 1 arányú hígítás után végezte. Ezzel az oldattal a mérendő oldatokat konstans ionerősségre állította be, kiküszöbölve az aktivitási koefficiensben beálló változásokat, egyszersmind a pH emelésével a zavaró H<sup>+</sup> ionok koncentrációját is csökkentette. Az így előkészített talajkivonat minták Na<sup>+</sup> koncentrációja

minden esetben jól egyezett a lángfotométerrel mért értékekkel. Megfelelő pontossággal használta e módszert kieserélhető  $\text{Na}^+$  ionok és kationkieserelő kapacitás meghatározására is.

Hasonló elven alapul ALJOSIN és BOLDIREV [1] valamint ORLOV és CIKURINA [54] eljárása is. Ezek a szerzők  $\text{BaCl}_2$ , illetve  $\text{CaCl}_2$  oldatot használtak indifferens elektrolitként. FEHRENBACHER, WILDING és BEAVERS [21] ugyancsak a BOWER-féle módszert használták nagy számú talajmintából készült különböző talajkivonatok  $\text{Na}^+$ -tartalmának elemzésére. Az adatokat összehasonlíthatónak és reprodukálhatónak találták. EL-SWAIFY és GAZDAR [20] az általuk kifejlesztett Na üveg-elektrod használhatóságát tanulmányozták talajvizsgálatok céljára desztillált víz és acetát pufferes közegben. BOWER [9] a  $\text{Na}^+$  elektrodot talaj és agyagpépekben a szuszpenzió hatás tanulmányozására is használta. Véleménye szerint a fellépő szuszpenzió hatás az érintkezési potenciál változás következménye. Újabb közlemények szerint a talajban levő ún. „mozgékony” Na ionok aktivitásának mérésére is sikerrel használnak  $\text{Na}^+$  szelektív elektrodokat.

KOVDA és ORLOV [32] különböző típusú talajok vizes szuszpenziójában mérték  $\text{Na}^+$  ionaktivitást, számították különböző Na sók aktivitási koefficienseit talajban, az ionaktivitás mérését szikesedési folyamatok vizsgálatánál alkalmazták.

ALZUBAITI [3] a kieserélhető  $\text{Na}^+$  ionok disszociációját mérte különböző kísérleti körülmények (pH,  $\text{CaCO}_3$ -tartalom, talaj-oldat arány stb.) függvényében. KRUPSZKIJ és munkatársai [39], a talajoldatban levő mozgékony (oldott és kieserélhető)  $\text{Na}^+$  ionok mennyiségének változását vizsgálták különböző talajnedvesség-tartalom mellett. Az ionaktivitás méréseket talaj-oldatban, szuszpenzióban és talajpépben végezték. Az általuk használt  $\text{Na}^+$  üveg-elektrodok 2 pH-érték felett már megfelelő pontossággal mérték, a  $\text{K}^+$  ionra vonatkoztatott szelektivitási tényezőjük is  $10^{-4}$  nagyságrendű, a mérési tartomány  $10^{-1}$ – $10^{-3}$  mol/liter  $\text{Na}^+$  volt. Különböző szikes talajokra vonatkozóan korrelációs összefüggést állítottak fel a talaj folyadékfázisában mért  $\text{pNa}^+$  (a pH-analógiájára a  $\text{Na}^+$  ionkoncentráció negatív logaritmus) és a talaj nedvességtartalom között. Megállapították, hogy az 1 : 5 arányú vizes kivonatban mért  $\text{Na}^+$  ionaktivitás különösen szolonyecéknél a fellépő hidrolízis miatt nagymértékben különbözik a szántóföldi vízkapacitásnak megfelelő nedvességnél mutatkozó értékektől.

SUSINI és ROUAULT [68] talajkivona-

tok és talajpépek  $\text{Na}^+$  ionaktivitását mérték az általuk kifejlesztett  $\text{Na}^+$  üveg-membrán-elektroddal. Megállapították, hogy talajkivonatokban a mérést a hőmérséklet, a talaj gipsztartalma és a talajban levő anionok mennyisége csak egészen kis  $\text{Na}^+$  koncentrációk mérésénél zavarja. Telített talajpépben a méréseket mind az üvegmembrán, mind polikristályos membrán-elektroddal történő mérés esetén  $\pm 25$ –30%-os hibával végezték. Ezt a hibát azonban némileg kompenzálta a szabadföldi mérések egyszerűsége és gyorsasága.

**$\text{K}^+$  ion szelektív elektrodok** — Jelenleg háromféle membrántípussal, üveg, folyadék és ioncserélő membránnal kerülnek forgalomba. Az utóbbi kettőnek talajtani vagy agrokémiailag elemzéseknel történő alkalmazásáról még kevés adat áll rendelkezésre. A hozzáférhető üvegmembrán-elektrodok még nem eléggé szelektívek  $\text{K}^+$  ionra a  $\text{Na}^+$ -el és  $\text{H}^+$ -el szemben. A membrán  $\text{Na}^+$  szelektivitására vonatkozó szelektivitási koefficiens általában  $10^{-1}$  nagyságrendű, pontos mérések csak semleges illetve lúgos közegben végezhetők [24]. Egyes szerzők [48] a BOWER [8] által  $\text{Na}^+$  meghatározásoknál ajánlott indifferens elektrolit (Mg acetát) mellett végezték talajkivonatokban a  $\text{K}^+$  meghatározást, de csak eléggé korlátozott pontosságot értek el.

KRUPSZKIJ és munkatársai [37, 38] szintén talajkivonatokban és talajpépben végeztek  $\text{K}^+$  ion meghatározásokat. Reprodukálható és összehasonlítható adatokat csak akkor kaptak, ha az oldatban a  $\text{K}^+:\text{Na}^+$  arány nem volt kisebb, mint 1 : 1. Amennyiben ez nem állt fenn, a  $\text{K}^+$  elektrod potenciálja és a  $\text{pNa}$  közötti összefüggés alapján korrekciót alkalmaztak.

A folyadék és gél ioncserélő membránokat tartalmazó  $\text{K}^+$  elektrodok szelektivitása irodalmi adatok szerint [13] jóval nagyobb, mint az üvegmembránoké.  $K_{\text{Na}} = 10^{-4}$ ,  $K_{\text{H}} = 10^{-2}$  nagyságrendű és tágabb koncentrációtartományban lineáris a feszültség-aktivitás összefüggés. Mérési tartományuk  $10^{-5}$ – $10^{-1}$  mol. Ilyen  $\text{K}^+$  elektrodot (szerves oldószerben oldott valinomicin membrán rendszerű) használtak MAKSYMOW és munkatársai [44] növényi gyökerekben lejátszódó adszorpciós folyamatok vizsgálatára. A direkt potenciometriás mérést tenyészedény-kísérleteknél alkalmazták a növényi tápoldatban levő ionok összetételében beálló változások folyamatos regisztrálására.  $\text{K}^+$  elektrod használatánál nagyobb figyelmet kell fordítani a vonatkozási elektrod kiválasztására. Kis  $\text{K}^+$  ionkoncentráció mérése esetén ajánlatos indifferens elektrolitot (pl.

5 n litium-trikloracetát oldatot) tartalmazó kettős sóidas vonatkozási elektród alkalmazása. Megfelelő érzékenységgű és szelektivitású  $K^+$  elektródok minden bizonynyal igen jól használhatók lesznek mind talajmineralógiai, talajkémiai mind trágyázástani alap kutatások céljára [17, 69, 70].

*Kalciumot és kétértékű kationokat (kalcium + magnézium) mérő elektródok* — Folyadék és gél ioncserélő membránokat tartalmazó elektródok vannak forgalomban. Ezek az elektródok műanyagból készült testből állnak, amelyeknek alsó részére pl. di-n octylphenil-foszfónátban oldott didecyl-foszforsav Ca-só-jával átítatott porózus, cellulóz vagy üvegmembrán van ráerősítve. A belső kontaktust  $CaCl_2$ -oldatba merülő Ag—AgCl másodfajú vonatkozási elektród szolgáltatja.

A forgalomban levő elektródokra általában jellemző szelektivitási tényezők a következők:

Zavaró ion	Szelektivitási tényező
$Zn^{2+}$	3,2
$Fe^{2+}$	0,8
$Pb^{2+}$	0,63
$Cu^{2+}$	0,27
$Ni^{2+}$	0,08
$Sr^{2+}$	0,017
$Mg^{2+}$	0,014
$Ba^{2+}$	0,010
$Na^+$	$1,6 \cdot 10^{-3}$

Az elektród savas közegben nem használható kalcium mérésére. A pH-t (még viszonylag nagyobb ionaktivitások mérésénél is) legalább 5,5—6,0 pH-értékre kell beállítani. Legpontosabban 6—10 közötti pH-értékeknél lehet mérni. A felsorolt kétértékű fémek talaj és növény mintákban általában a kalciumionnál jóval kisebb koncentrációban vannak jelen, zavaró hatásuk így elhanyagolható. Nagy koncentrációban ( $> 1$  mol/lit) levő  $Na^+$  ion zavarhatja a mérést, de hatása csak  $10^{-3}$ — $10^{-4}$  mol/liter  $Ca^{2+}$  koncentrációtartományban okoz jelentősebb ( $> 10\%$ ) relatív hibát.

A gél ioncserélő membránt tartalmazó elektródok az előbbivel közel azonos módon reagálnak egyéb kétértékű kationokra; kevésbé érzékenyek a  $H^+$  ionra, de érzékenyebbek  $Na^+$  ionra. A talaj és növényi kivonatokban előforduló anionok általában nem zavarják a  $Ca^{2+}$  elektród működését.

A kétértékű kationokat mérő (divalent) elektród egyformán reagál  $Ca^{2+}$  és  $Mg^{2+}$  ionokra. Folyadékmembránját a  $Ca^{2+}$  elektróddal azonos felépítésben egy, az előbbi elektródnál alkalmazott oldószernél kevésbé poláros oldószernél oldott foszfáteszter képezi. A jellemző szelektivitási tényezők a következők:

Zavaró ion	Szelektivitási tényező
$Zn^{2+}$	3,5
$Fe^{2+}$	3,5
$Cu^{2+}$	3,1
$Mi^{2+}$	1,35
$Ba^{2+}$	0,94
$Sr^{2+}$	0,54
$Na^+$	0,15

Nagy  $Na^+$  koncentráció nagyobb hibát okoz a mérésnél, mint a  $Ca^{2+}$  elektród esetén. Az oldat pH-ját pedig viszonylag nagy  $Ca^{2+}$  +  $Mg^{2+}$  koncentrációk ( $\sim 10^{-1}$  mol/liter) mérésénél is a 7—10 értékek közé kell beállítani. A  $Ca^{2+}$  és kétértékű ionokra szelektív elektródok optimális mérési tartománya  $10^{-5}$ — $10^{-1}$  mól. A kimutathatóság határa:  $10^{-6}$  mól.

WOOLSON, AXLEY és KEARNEY [73] folyadékmembrán-elektroddal határoztak meg kalciumot talajból. A mintákból 5 mól Na-acetátoldattal kivonatot készítettek és a mérés előtt ezt 1 : 1 arányban desztillált vízzel hígították. Az általuk vizsgált 24 talajmintánál megfelelő egyezést tapasztaltak a direkt potenciometriás és az atomabszorpciós módszerrel mért értékek között, néhány esetben azonban a különbség elég nagy volt. EL-SWAIFY és GAZDAR [20] szerint a kalcium és kétértékű elektródok a kieserélhető kationok meghatározásánál általában használt viszonylag tömény (1 m) acetátos kivonatokban nem mérnek megfelelő pontossággal, vizes kivonatokban érzékenységgük jóval nagyobb. A kalcium-elektroddnál mutatózó viszonylag nagy  $Mg^{2+}$  szelektivitás limitálja azonban a  $Ca^{2+}$  és  $Mg^{2+}$  meghatározását vizes talaj-kivonatokban [15].

Mind folyadék, mind gélmembrános elektródokat használtak kalciumsók oldhatósági szorzatának meghatározására. NAKAYAMA [51] folyadékmembrános elektród segítségével mérte a  $Ca-CO_3$  és  $Ca-HCO_3$  ionpárok stabilitási állandóját szilárd  $CaCO_3$ -tal egyensúlyt tartó oldatokban. Ugyancsak az előbbi szerző [51]  $Ca-SO_4$  ionpárok stabilitási állandóját valamint gipsz oldhatósági szorzatát mérte.



Adatai jól egyeztek korábbi, más módszerekkel mért irodalmi értékekkel. TANJI [71] gipsz oldhatóságát más sók jelenlétében vizsgálta, méréseihez szintén folyadék-membrános kalcium szelektív elektródot használt.

McLEAN és munkatársai [47] folyadékmembrános  $\text{Ca}^{2+}$  elektródot és üveg  $\text{K}^+$  elektródot használtak  $\text{Ca}^{2+}$  és  $\text{Rb}^+$  aktivitások meghatározására agyagszuszpenziókban. A kation kicserélő komplexus „állandó” és pH-tól függő töltéseinek és ezek arányának szerepét vizsgálták a kicserélhető kalcium illetve rubidium megkötődés energetikai viszonyaira. Vizsgálták az oldatban levő ionaktivitások valamint az ionok növények által felvett mennyisége közötti összefüggést is.

FISKEEL és BRELAND [22] a fentiekhez hasonló célra végeztek kalciumaktivitás méréseket folyadékmembrán-elektroddal. Ezeket az adatokat mind a javítóanyag szükséglettel összefüggő kérdések (mész-potenciál) mind a talaj és oldat közti ioncsere vizsgálatára jól alkalmazhatónak találták. Az általuk használt elektród a nátriumionra igen kevésbé volt érzékeny, a nátrium számottevő zavaró hatása csak igen kis kalciumkoncentrációk mérésénél jelentkezett.

DOIRON és CHAMBERLAND [19] acetátos talajkivonatokban kicserélhető  $\text{Ca}^{2+}$  ionok meghatározására használtak folyadékmembrán típusú  $\text{Ca}^{2+}$  elektródot. A kapott értékek jól egyeztek az atomabszorpciós módszerrel mért adatokkal.

KRUPSZKIJ és munkatársai [40, 41] különböző kalciumszelektív homogén és heterogén rendszerű ioncserélő membrán-elektrodokat fejlesztettek ki talajvizsgálatok céljára. Mivel a  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  és  $\text{Na}^+$  ionok jelenléte a mérést nem zavarta, megfelelő pontossággal mértek talajkivonatokban. Ezenkívül alkalmasnak találták elektródáikat talajpépben történő mérésekre is. Vizsgálták a talaj nedvességtartalma és a talajoldat  $\text{Ca}^{2+}$  ion aktivitása közötti összefüggést különböző talaj-oldat arányú kivonatokban. Ennek az arálynak a növekedésével csökkent a  $\text{Ca}^{2+}$  ionoknak az oldatban mért aktivitása. A csökkenés mértéke talajtípusonként különböző volt. A szerzők vizsgálataik alapján úgy találták, hogy a telített talajpépben mért koncentrációviszonyok tekinthetők standard állapotnak ionaktivitás-mérésnél.

*Halogenidekre szelektív elektródok* — A halogenidekre érzékeny szilárd membránok ezüst-szulfid és annak az ionnak ezüst-sója keverékéből állnak, amelyre a membrán szelektív. A halogenid szelektív elektródok tulajdonságai megegyeznek az Ag—AgX másodfajú Ag elektródokéval. Leg-

főbb előnyük az, hogy membránjuk oxidálódó és redukáló hatásokra nem érzékeny. A klorid szelektív elektród mérési határa  $5 \cdot 10^{-5}$  mól, a bromid szelektív  $5 \cdot 10^{-6}$ , a jódid szelektív  $5 \cdot 10^{-8}$  mól.

A kloridelektroddal történt mérést,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$  és  $\text{CN}^-$  ionok, a bromid mérését  $\text{J}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  és  $\text{CN}^-$  míg a  $\text{J}^-$  mérését csak a  $\text{S}^{2-}$  és  $\text{CN}^-$  ionok zavarják. Kifejlesztettek már olyan folyadékmembrános kloridelektrodokat is, amelyek  $\text{S}^{2-}$  és kis mennyiségű  $\text{Br}^-$  és  $\text{J}^-$  jelenlétében is használhatók. A fent felsorolt zavaró ionok egyes speciális esetektől eltekintve talaj és növényrendszerekben csak igen kis koncentrációban vannak jelen. A szilárd membrános elektródok is jól használhatók talajtani és agrokémiai vizsgálatok céljára. A zavaró ionokra vonatkozó szelektivitási tényezők szilárd membrános kloridelektrodoknál általában a következők:

Zavaró ionok	Szelektivitási tényező
$\text{OH}^-$	0,012
$\text{Br}^-$	$3,3 \cdot 10^2$
$\text{J}^-$	$2 \cdot 10^6$
$\text{CH}^-$	$5 \cdot 10^6$
$\text{S}^{2-}$	$10^6$

A klorid szelektív elektróddal történt mérésnél is figyelemmel kell lenni a vonatkozási elektród kiválasztására. A sóhid általában  $\text{KNO}_3$  vagy  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  oldat lehet. A klorid szelektív elektród jól bevált potenciometriás titrálásoknál Ag—AgCl elektród helyett.

Talajkivonatok és növényi kivonatok elemzése során irodalmi adatok szerint [28, 42, 63, 66] jóval pontosabb kloridaktivitás-mérés végezhető potenciometriás titrálással, mint direkt módszerrel. (Az utóbbival kapott értékek általában nagyobbak és kevésbé reprodukálhatók). KRUPSZKIJ és munkatársai [34, 35, 36] talajoldatokban határoztak meg  $\text{Cl}^-$  ionokat szilárd membrános elektróddal. A direkt potenciometriás mérést zavarta a  $\text{SO}_4^{2-}$  ion jelenléte. Ezért az általuk vizsgált talajkivonatokból a szulfátot előzőleg lecsapták. Folyadékmembrános klorid és szilárd membrános  $\text{Br}^-$  és  $\text{J}^-$  érzékeny elektródokat jelenleg még nem alkalmaznak talajtani és agrokémiai vizsgálatoknál.

*$\text{NO}_3^-$  ion szelektív elektródok* — Ezen elektródok alkalmazásának jelentősége egyre nő a mezőgazdasági kutatások és ezen belül a talajtani és agrokémia területén is. Ezt jelzi az ezzel foglalkozó dolgozatok számának gyors növekedése.

A  $\text{NO}_3^-$  szelektív elektródok folyadék és gél ioncserélő membrán rendszerűek. A forgalomban levő típusok felépítése azonos a  $\text{Ca}^{2+}$  elektródokéval. Mérési tartományuk általában  $10^{-5} - 10^{-1}$  mól  $\text{NO}_3^-$ . Folyadékmembrános elektródokra vonatkozó jellemző szelektivitási tényezők a következők:

Zavaró ion	Szelektivitási tényező
$\text{NO}_2^-$	$4 \cdot 10^{-2}$
$\text{HCO}_3^-$	$9 \cdot 10^{-3}$
$\text{Cl}^-$	$4 \cdot 10^{-3}$
Acetát	$4 \cdot 10^{-4}$
$\text{CO}_3^{2-}$	$2 \cdot 10^{-4}$
$\text{PO}_4^{3-}$	$1 \cdot 10^{-4}$
$\text{SO}_4^{2-}$	$3 \cdot 10^{-5}$

A gélmembránt tartalmazó elektródok kloridionra szelektívebbek és jobban zavarja a mérést a  $\text{NO}_2^-$  ionok jelenléte is. Pontos nitrátmérések esetén a kloridionokat a mintákból előzőleg lecsapják vagy a mintát ioncserélő oszlopon engedik át. Több szerző foglalkozik nitrátnak talaj és kútvizekben történő meghatározásával [29, 43, 49, 65]. Véleményük szerint a módszer kevésbé volt reprodukálható és pontos mint a vízgőz desztillációs és a fenoldiszulfosavas módszer, különösen 10 mg/liternél kisebb koncentráció esetén. Ennek ellenére különösen nagyobb nitrátkoncentrációk mérésénél egyszerűsége és gyorsasága miatt a direkt potenciometriás módszer alkalmazását előnyösnek találták. Ugyancsak több közlemény [49, 53] szerint a folyadékmembrános elektródok a talaj oldható  $\text{NO}_3^-$ -N-tartalmának meghatározására is jól használhatók.

MYERS és PAUL [49] különböző talajkivonatok nitrát-nitrogén tartalmának meghatározása során megállapították, hogy noha a mérések reprodukálhatósága megfelelő volt, nagyobb kloridion-koncentráció jelenlétében a mérés relatív hibája nagy. Ezért a kivonatokból a kloridot előzőleg  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ -el lecsapták és a  $\text{NO}_2^-$  zavaró hatását szulfamid-savas kezeléssel csökkentették. A kloridion zavaró hatásának kiküszöbölésére FISKELL és BRELAND [22] tapasztalati alapon korrekciós faktor bevezetését ajánlották.

BREMNER, BUNDY, és AGARWAL [10] a folyadékmembrános  $\text{NO}_3^-$  szelektív elektródot  $10^{-2}$  mól  $\text{KCl}$  sóshidas vonatkozási elektróddal összekötve 1:2 arányú vizes talajszuszpenziók és kivonatok nitráttartalmának meghatározására használták. Egyszerű, gyors és pontos módszert dolgoztak ki, eredményeik a vízgőz desztillá-

ciós módszer értékeivel összehasonlítva jól egyeztek, a legkülönbözőbb pH-jú, mechanikai összetételű és szervesanyag-tartalmú talajokon. A különböző eredeti nitráttartalmú talajokhoz adott nitrátmennyiségeket a fenti szuszpenzióban illetve kivonatokban mindkét módszerrel visszakapták. Tapasztalataik szerint azonban nagy só-tartalmú talajokon az egyéb jelenlevő anionok zavaró hatása miatt nem végezhető a mérés közvetlenül, ebben az esetben 0,01 mól  $\text{CaCl}_2$ -os kivonatok elemzését ajánlják.

MACK és SANDERSON [43] különböző talaj-víz arányú szuszpenziókban mérték a  $\text{NO}_3^-$  ionok mennyiségét. Megállapították, hogy a kapott értékek szűrt vizes talajszuszpenziók, valamint különböző sóoldatos kivonatok esetében jól egyeztek a kolorimetriás (fenoldiszulfosavas) módszerrel kapott értékekkel, és a direkt potenciometriás mérés gyors, egyszerű és kényelmes volt. A szuszpendált agyagrézecséket ( $< 2\mu$ ) tartalmazó szuszpenziókban az elektróddal 1–6 ppm-el nagyobb N-mennyiségeket mértek, mint egyéb módszerekkel. A rézecsék koagulálása után ez a különbség csökkent.

SOMMERFELDT és munkatársai [67] felületi és talajvizek nitrát-nitrogén szennyeződésének mérésére gyors, pontos direkt potenciometriás módszert dolgoztak ki. Fő előnyt abban látják, hogy a mérést, ellentétben a fenoldiszulfosavas módszerrel, nem kell a minták kémiai előkészítésének megelőznie, így a nitráttartalom rögtön a mintavétel után meghatározható és elkerülhető az állás során meginduló mikrobiológiai folyamatok által okozott N-tartalom változás. Oldható sók csak bizonyos koncentráción felül ( $> 2500$  ppm) zavarták az általuk használt elektród működését.

PAUL és CARLSON [55] gyors módszert dolgoztak ki növényi kivonatok nitráttartalmának meghatározására. A kivonatok megfelelő összetételű ioncserélő oszlopon engedték át, a pH-értéket 4 körüli állították be, a  $\text{HCO}_3^-$  és a szerves anionok zavaró hatását kiküszöbölték. A nitrátelektrod talajmikrobiológiai vizsgálatoknál is alkalmazásra került. MANAHAN [45] nitrátredukciós folyamatok nyomon követésére használt nitrátszelektív elektródot. Tapasztalata szerint az elektróddal történő folyamatos mérés nem zavarta a vizsgált közegben a mikrobiális tevékenységet. A  $\text{NO}_2^-$  zavaró hatása csak akkor lépett fel, amikor koncentrációja elérte a nitrátét. A megfelelő vonatkozási elektród kiválasztása a nitrát meghatározásoknál is problémát jelent. Telített  $\text{KCl}$  sóhíd helyett előnyösebbnek tartják, főleg kis

$\text{NO}_3^-$  koncentrációk mérésénél 1 mólos KCl sóhid alkalmazását.

**$\text{NH}_3$  gázra érzékeny elektród** — Az ammónia-elektrodban hidrofób gázáteresztő membrán választja el a mérendő oldatot, az elektród belső oldatától. A belső oldat viszonylag tömény (n)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oldat. A mérendő ammóniumsó-tartalmú oldatból a pH érték 11-re történő beállítása után a felszabaduló ammóniagáz addig diffundál át a membránon, míg a gáz parciális nyomása a membrán két oldalán azonos lesz. Adott mintánál a parciális nyomás arányos a koncentrációval. Az elektród ion szelektív elektródként használható. Mérhető segítségével ammóniumion-koncentráción kívül nitrát, illetve nitrítion (előzetes redukció után), és szerves nitrogénvegyületek (Kjeldahl roncsolás után). Egyéb anionok és kationok, valamint más oldott anyagok a mérést nem zavarják. Az elektród mérési tartománya  $10^{-6}$  – 1 mól/l. A mérendő és a kalibráló ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) oldatokat mérés előtt konstans, magas pH-ra (>11) kell beállítani.

BREMNER és TATABAI [11] a talajok összes szervesnitrogén-tartalmát mérték ammónia-érzékeny elektród segítségével. A mérést 11 különböző pH-jú, mechanikai összetételű és szervesanyag-tartalmú minta módosított Kjeldahl-módszerrel történő előkészítése után végezték. A cc. kénsavas ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ — $\text{CuSO}_4$ —Se keverékes) roncsolás után az oldatot lehűtötték, felhígították, és aliquot mennyiségű NaOH-t adtak a mintákhoz az ammóniumion ammóniává alakítása céljából. A direkt potenciometriás módszerrel mért értékek jól egyeztek a hagyományos Kjeldahl-eljárás desztillációs, titrálós módszerrel kapott értékekkel.

BANWART, TATABAI és BREMNER [5] különböző vizes illetve 1 mólos KCl-es talajkivonatokból, felszíni és talajvizekből mérték  $\text{NH}_4^+$  koncentrációt. Miután a talajkivonatokban és vizekben levő egyéb anionok és kationok az ammónia-érzékeny elektróddal történő mérést nem zavarják, a szerzők  $\text{NO}_3^-$  mérésre is alkalmasnak tartják a minták előzetes redukciója után, főleg olyan esetekben, amikor a nagyobb koncentrációban jelenlevő anionok (pl.  $\text{Cl}^-$ ) a  $\text{NO}_3^-$  elektród működését zavarják [12].

A mezőgazdasági kutatásokra, valamint minőségellenőrzés stb. célját szolgáló, a különböző nitrogénvegyületek meghatározására irányuló automatizálható rutin elemzéseknél a direkt potenciometriás módszerek gyorsaságuk, egyszerűségük és kielégítő pontosságuk miatt a jövőben feltehetően széles körben kerülnek felhasználásra.

**$\text{Ag}^+$ — $\text{S}^{2-}$  szelektív elektródok.** — Szilárd membrános kivitelben kerülnek forgalomba. Membránjuk ezüstsulfid-csapadék. Ez a membrán csak ezüstionok számára átjárható. A  $\text{S}^{2-}$  ionra való reagálás indirekt úton történik. A minta szulfid aktivitása a membrán felületén fix ezüst koncentrációt hoz létre. Az ezüstsulfid oldhatósági szorzata olyan kicsi, hogy a két ion együtt nem fordul elő az oldatban. A  $\text{S}^{2-}$  meghatározását csak a  $\text{Hg}^+$  zavarja, ez nem lehet jelen a meghatározandó oldatban. Miután egyéb ionok a mérést nem zavarják, rendkívül kis  $\text{S}^{2-}$  koncentráció ( $10^{-7}$  mól), sőt megfelelően puffertolt közegben szulfidnyomok is meghatározhatók. Jól használható a szulfidszelektív elektród végpont-indikátorként  $\text{Cl}^-$  ionok argentometriás titrálására oxidáló közegben. Az ivóvizek és szennyvizek folyamatos vizsgálatára, az egészségügyi és környezetvédelmi figyelőszolgálatok már sok helyen alkalmaznak szulfidszelektív elektródokat.

ALLAM, PITTS és HOLLIS [2] árasztás alatt álló talajokban (rizstermesztés során) redukciós viszonyok között képződött toxikus szulfidvegyületek koncentrációjának folyamatos mérésére gyors, praktikus, érzékeny módszert dolgoztak ki modellkísérletek, illetve „in situ” vizsgálatok céljára. Az adatokat reprodukálhatónak és a standard metilénkék módszer adataival összehasonlíthatónak találták. Egyes talajtani folyamatok (pl. szulfát-redukció, biológiai szódaképződés) vizsgálatára szintén használhatók a szulfidszelektív elektródok.

**Nehéz fémionokra (Pb, Cu és Cd) szelektív elektródok.** — Ezeknek az elektródoknak szilárd membránja az illető elem szulfidjának és ezüst-szulfidnak keverékéből áll. Az előbbihez hasonlóan ez csak ezüstionok számára átjárható. A minta ólom, réz stb. aktivitása meghatározott szulfidkoncentrációt hoz létre a membrán felületén, ez viszont a membránfelület ezüstaktivitását fixálja. Az aktivitásmérés alsó határa ólomszelektív elektródnál  $10^{-7}$  mól. Puffertolt közegben fémnyomok is kimutathatók. ( $<10^{-10}$  mól). Zavaró ionok a  $\text{Hg}^+$  és  $\text{Ag}^+$ , ezek nem lehetnek jelen a mérendő közegben.  $\text{Cu}^+$  nem lehet az oldatban ólom és kadmium mérésénél és vannak koncentráció határértékek a  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  és  $\text{Fe}^{3+}$ -ra a rézelektroddal,  $\text{Cd}^{2+}$  és  $\text{Fe}^{3+}$ -re az ólomelektroddal,  $\text{Pb}^{2+}$  és  $\text{Fe}^{3+}$ -re nézve a kadmiumelektroddal történő mérésnél.

ROSS és FRANT [62] a rézelektrodot kelometriás titrálásokhoz végpont-indikátorként alkalmazták. Az ólomelektrodot végpont-indikátorként szulfátionok

ólom-nitráttal történő potenciometriás titrálás meghatározására használták [26, 62], 50 térfogat %-os dioxános közegben a mérés alsó határa  $5 \cdot 10^{-5}$  mól, az ólom-elektrodot zavaró fémkationok, valamint olyan ionok (pl.  $\text{PO}_4^{3-}$ ), amelyek a  $\text{PbSO}_4$ -nál oldhatatlanabb csapadékot képeznek, zavarják a mérést.  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  szintén csak nyomokban lehetnek jelen [61].

**Egyéb elektrodok.** — A fluoridszelektív elektrod membránja lantan-fluorid egykristály, csak fluorid- és  $\text{OH}^-$ -ionok számára átjárható. Szelektivitása  $\text{OH}^-$ -val szemben 10 : 1, így a mérés előtt a pH-t semlegesre vagy gyengén savanyúra kell beállítani. A kimutathatóság határa  $10^{-7}$  mól. Az elektrod ivóvíz, illetve takarmányelemzéséknél nyer elsősorban alkalmazást [23]. Továbbiakban feltehetően alkalmazásra kerül talaj-növényi rendszerek fluorid-szennyeződésének vizsgálatában is.

Szilárd membrános  $\text{CN}^-$  és  $\text{SCN}^-$  szelektív elektrodok membránja ezüst-szulfid és ezüst-rodanid csapadék keveréke. Működése hasonló az előbb említett elektrodokéhoz. Növényi kivonatokból történő cianid-meghatározásokkal kapcsolatban találhatóak ugyan adatok a szakirodalomban [27], de egyéb talajtani vagy agrokémiail célra történő alkalmazásról nincs részletesebb leírás.

NAGELBURG, BRADDOCK, és BARBERO [50] rövid leírást adnak  $\text{HPO}_4^{2-}$ -ionokra szelektív folyadékmembrános elektrodokról, és szelektivitásukról is közölnek információkat, vázolják a jövőbeni felhasználás lehetőségeit is.

A tetrafenilborát membrános bórszelektív elektrodok folyadék ioncserélő membránnal kerülnek forgalomba. Miután a mérést egyes anionok, főleg a  $\text{NO}_3^-$  zavarják, a mintákból ezeket előzőleg el kell távolítani [14].

Kísérletek történtek vizes talajkivonat-minták börtartalmának direkt potenciometriás meghatározására a minták ioncserélő oszlopon történő előzetes átengedése után [19].

*Potenciometriás módszerek alkalmazásának előnyei talajkivonatok, vizek és növényi kivatok koncentrációjának meghatározásában*

A hagyományos kémiai vizsgálatok során, más analitikai eljárások mellett, azok kiegészítőjeként, a direkt potenciometriás és potenciometriás titrálási eljárások jól használhatóak ionaktivitások és koncentrációk mérésére a legkülönbözőbb talaj- és növénykivonatokban. Előnyük a pH-méré-

séhez hasonlóan a mérés gyorsasága, egyszerűsége, a mozgathatóság, amely szabadföldi- vagy tenyészedény-kísérleteknél a módszert kiválóan használhatóvá teszi. Elmarad a talajkivonat-, víz- vagy növénykivonat minták hosszadalmas előkészítése, a vizsgálatokhoz kevesebb anyag szükséges, ugyanazzal a módszerrel tág koncentráció tartományban dolgozhatunk. A pontos mérés előfeltétele az adott ionra legszelektívebb elektrod és a méréshez legmegfelelőbb vonatkozási elektrod kiválasztása.

## Irodalom

- [1] ALJOSIN, SZ. N. & BOLDIREV, A. I.: Opređenje poglosćenog natrija v pocsvah pri pomosci natrij sztekljannogo elektroda. Poesvovedenie. (1) 31—37. 1962.
- [2] ALLAM, A. I., PITTS, G. & HOLLIS, I. P.: Sulfide determination in submerged soils with an ion-selective electrode. Soil Sci. 114. 456—460. 1972.
- [3] ALZUBAIDI, A. KH.: Aktivnoszt' ionov natrija v szuszpenzijah karbonatnih pocsv. Poesvovedenie. (2) 148—151. 1972.
- [4] Analitikai kézikönyv. Módszertani alapok. (Szerk.: Erdey, L. & Mágor, L.) Műszaki Könyvkiadó. Budapest. 1974.
- [5] BANWART, W. L., TABATABAI, M. A. & BREMNER, J. M.: Determination of ammonium in soil extracts and water samples by an ammonia electrode. Comm. Soil Sci. Plant Anal. 3. 449—456. 1972.
- [6] BAR-ON, P. & SHAINBERG, I.: Hydrolysis and decomposition of Na-montmorillonite in distilled water. Soil Sci. 109. 241—246. 1970.
- [7] BOWER, C. A.: Determination of sodium in saline solutions with a glass electrode. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 23. 29—31. 1959.
- [8] BOWER, C. A.: Sodium electrode and its use for salinity investigations. Trans. 7th Int. Cong. Soil Sci. Madison. 1960. 2. 16—21. 1961.
- [9] BOWER, C. A.: Studies on the suspension effect with a sodium electrode. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 25. 18—21. 1961.
- [10] BREMNER, J. M., BUNDY, L. G. & AGARWAL, A. S.: Use of a selective ion electrode for determination of nitrate in soils. Anal. Lett. 1. (13) 837—844. 1968.
- [11] BREMNER, J. M. & TABATABAI, M. A.: Use of an ammonia electrode for determination of ammonia in Kjeldahl analysis of soils. Comm. Soil Sci. Plant Anal. 3. 159—164. 1972.
- [12] BUSENBERG, E. & CLEMENCY, C. V.: Determination of the cation exchange capacity of clays and soils using an ammonia electrode. Clays Clay Miner. 21. 213—217. 1973.
- [13] CARLSON, R. M. & KEENEY, D. R.: Specific ion electrodes: Techniques and uses in soil, plant and water analysis. In: Instrumental methods for analysis of soils and plant tissue. SSSA. Madison. 1971.
- [14] CARLSON, R. M. & PAUL, J. L.: Potentiometric determination of boron in agricultural samples. Soil Sci. 108. 266—272. 1969.
- [15] CHENG, K. L., HUNG, J. C. & PRAGER, D. H.: Determination of exchangeable  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  in soil by ion selective method. Microchem. J. 18. 256—261. 1973.
- [16] COLEMAN et al.: On the validity of interpretations of potentiometrically measured soil pH. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 15. 106—110. 1950.
- [17] DARAB, K.: The distribution of mobile and potential potassium reserves in soil. Proc. 9th Coll. IPI. Landshut. 189—196. 1972.



- [18] DAVIS, L. E.: Measurements of pH with the glass electrode as affected by soil moisture. *Soil Sci.* 56. 405—422. 1943.
- [19] DOIRON, E. B. & CHAMBERLAND, E.: Rapid determination of exchangeable calcium in soil with the calcium electrode. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* 4. 205—209. 1973.
- [20] EL-SWAIFY, S. A. & GAZDAR, M. N.: Evaluating the use of  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  and divalent cation electrodes in some soil extracting solutions. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 33. 66—667. 1969.
- [21] FEHRENBACHER, J. B., WILDING, L. P. & BEAVERS, A. H.: Comparison of electrode and flame photometer methods for sodium analysis in soil water. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 27. 152—153. 1963.
- [22] FISKELL, J. G. A. & BRELAND, H. L.: Ion-activity measurements in soil extracts. *Proc. Soil Crop Sci. Soc. Fla.* 29. 63—69. 1969.
- [23] FRANT, M. S. & ROSS, J. W.: Use of a total ionic strength adjustment buffer for electrode determination of fluoride in water supplies. *Anal. Chem.* 40. 1109—1171. 1968.
- [24] FRANT, M. S. & ROSS, J. W.: Potassium ion selective electrodes with high selectivity for potassium over sodium. *Science*. 167. 987—988. 1970.
- [25] DI GLERIA, J. & DARAB, K.: Oldatok Na-ion tartalmának meghatározása üvegelektroddal. *Agrokémia és Talajtan*. 9. 261—270. 1960.
- [26] GOERTZEN, J. O. & OSTER, D. J.: Potentiometric titration of sulfate in water and soil extracts using a lead electrode. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 36. 691—693. 1972.
- [27] GYÖRGY, B. et al.: Direct potentiometric determination of cyanide in biological systems. *Anal. Chim. Acta*. 46. 318—321. 1968.
- [28] HIPP, B. W. & LANGDALE, G. W.: Use of solid state chloride electrode for chloride determinations in soil extracts. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* 2. 237—240. 1971.
- [29] KEENEY, D. R., BYRNES, B. H. & GENSON, J. J.: Determination of nitrate in waters with the nitrate selective ion electrode. *Analyst*. 95. 383—386. 1970.
- [30] KEMPER, W. D., SHAINBERG, I. & QUIRK, J. P.: Swelling pressures, electric potentials and ion concentrations: their role in hydraulic and osmotic flow through clays. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 36. 229—236. 1972.
- [31] KOMAROVA, N. A. & KRUKOV, P. A.: Opredelenie aktivnoszti ionov natrija v disperznih szisztema. *Kolloidn. Zsurn.* 21. 189—196. 1959.
- [32] KOVDA, V. A. & ORLOV, D. S.: On the importance of ion activity method for the theory of soil formation and soil fertility. *An. Edafol. Agrobiol.* 26. 925—944. 1967.
- [33] KRUPSKIJ, N. K., ALEKSZANDROVA, A. M. & LAPKINA, J. I.: Zaviszimoszt aktivnoszti ionov natrija v pocsva ot sztepeni ijo uvlazszenija. *Pocsvovedenie* (3) 70—80. 1968.
- [34] KRUPSKIJ, N. K. et al.: Elektrometrieseszkie metodi opredelenija aktivnoszti ionov v pocsvah. I. Issledovanie kloroszerebrjanij elektrodov sz celu ih primenenija v pocsvovedenii. *Agrohimiija*. (3) 132—137. 1973.
- [35] KRUPSKIJ, N. K., BORISZKOVA, Zs. L. & ALEKSZANDROVA, A. M.: Elektrometrieseszkie metodi opredelenija aktivnoszti ionov v pocsvah. II. Vibor sztandartnogo szosztojanija pri opredelenii v pocsvah aktivnoszti ionov klora. *Agrohimiija*. (9) 125—132. 1973.
- [36] KRUPSKIJ, N. K., ALEKSZANDROVA, A. M. & BORISZKOVA, Zs. L.: Elektrometrieseszkie metodi opredelenija aktivnoszti ionov v pocsvah. III. Metodi opredelenija aktivnoszti ionov klora v pocsvah. *Agrohimiija*. (11) 134—137. 1973.
- [37] KRUPSKIJ, N. K., RAPPOPORT, L. A. & ALEKSZANDROVA, A. M.: Elektrometrieseszkie metodi opredelenija aktivnoszti ionov v pocsvah. IV. Vibor elektroda i sztandartnogo szosztojanija pri opredelenii aktivnoszti ionov kalija v pocsvah. *Agrohimiija*. (1) 130—133. 1974.
- [38] KRUPSKIJ, N. K., ALEKSZANDROVA, A. M. & RAPPOPORT, L. A.: Elektrometrieseszkie metodi opredelenija aktivnoszti ionov v pocsvah. V. Opredelenie aktivnoszti ionov kalija v pocsvah. *Opredelenija aktivnoszti ionov kalija v pocsvah. Agrohimiija*. (3) 137—142. 1974.
- [39] KRUPSKIJ et al.: Elektrometrieseszkie metodi opredelenija aktivnoszti ionov v pocsvah. VI. Opredelenie aktivnoszti ionov natrija v pocsvah. *Agrohimiija*. (7) 152—155. 1974.
- [40] KRUPSKIJ, N. K., GUBAREVA, D. L. & ALEKSZANDROVA, A. M.: Elektrometrieseszkie metodi dlja opredelenija aktivnoszti ionov v pocsvah. VII. Elektrod dlja opredelenija aktivnoszti ionov kalcija. *Agrohimiija*. (11) 138—143. 1974.
- [41] KRUPSKIJ, N. K., GUBAREVA, D. H. & ALEKSZANDROVA, A. M.: Elektrometrieseszkie metodi opredelenija aktivnoszti ionov v pocsvah. VIII. Vibor sztandartnogo szosztojanija pri opredelenii aktivnoszti ionov kalcija v pocsvah. *Agrohimiija*. (12) 125—129. 1974.
- [42] LA CROIX, R. L., KEENEY, D. R. & WALSH, L. M.: Potentiometric titration of chloride in plant tissue extracts using the chloride ion electrode. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* 1. 1—6. 1970.
- [43] MACK, A. R. & SANDERSON, R. B.: Sensitivity of the nitrate ion membrane electrode in various soil extracts. *Can. J. Soil Sci.* 51. 95—104. 1971.
- [44] MAKSYMOW, G. B. et al.: Primenenie ionszelektivnih elektrodov dlja izucszenija poglotitelnoj dejatelnoszti kornevoj szisztemi rasztenij. *Fiziol. Raszt.* 21. 211—218. 1974.
- [45] MANAHAN S. E.: Nitrate ion selective electrode in microbial media. *Appl. Microbiol.* 18. 479—481. 1969.
- [46] MARSHALL, C. E.: The use of membrane electrodes in the study of soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 7. 182—186. 1943.
- [47] McLEAN, E. O. & SNYDER, G. H.: Interactions of pH dependent charges of clays. I. Use of specific ion electrodes for measuring  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Rb}^+$  activities in bentonite and illite suspensions. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 33. 397—400. 1969.
- [48] MORTLAND, M. M.: Using a glass electrode for estimating exchangeable potassium in soils. *Quart. Bull. Mich. Agr. Exp. Sta.* 43. 491—498. 1961.
- [49] MYERS, R. J. K. & PAUL, E. A.: Nitrate ion electrode method for soil nitrate nitrogen determination. *Can. J. Soil Sci.* 48. 369—371. 1968.
- [50] NAGELBERG, I., BRADDOCK, L. I. & BARBERO, G. J.: Divalent phosphate electrode. *Science*. 166. 1403—1404. 1969.
- [51] NAKAYAMA, F. S.: Calcium activity, complex and ion pair in saturated  $\text{CaCO}_3$  solutions. *Soil Sci.* 106. 429—434. 1968.
- [52] NIKOLSKIJ, B. P. & TOLMACSEVA, T. A.: Teorija sztekljannogo elektroda. *Zs. Fiz. Him.* 10. (3) 41—48. 1937.
- [53] ØIEN, A. & SELMER-OLSEN, A. R.: Nitrate determination in soil extracts with the nitrate electrode. *Analyst*. 94. 888—894. 1969.
- [54] ORLOV, D. Sz. & CIKURINA, N. N.: Koliczesztvennoe opredelenie natrija v pocsvah i pocsvennih rasztvorah sz pomoscu sztekljannogo elektroda. *Vesztn. Moszk. Un-ta Szer.* 6. (2) 76—81. 1962.
- [55] PAUL, J. L. & CARLSON, R. M.: Nitrate determination in plant extracts by the nitrate electrode. *J. Agric. Food Chem.* 16. 766—768. 1968.
- [56] PEECH, M. & McDEVIT, W. F.: Discussion of the paper on the validity of interpretations of potentiometrically measured soil pH, by Coleman et al. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 15. 112—114. 1950.
- [57] PEECH, M. & SCOTT, A. D.: Determination of ionic activities in soil-water systems by means of the Donnan membrane equilibrium. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 15. 115—119. 1950.
- [58] PEECH, M., OLSEN, R. A. & BOLT, G. H.: The significance of potentiometric measurements involving liquid junction in clay and soil suspensions. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 17. 214—218. 1952.
- [59] PUNGOR, E.: Theory and application of anion selective membrane electrodes. *Anal. Chem.* 39. 28—44. 1967.
- [60] RAUPACH, M.: Investigations into the nature of soil pH. *Soil Publ.* (9) CSIRO, Melbourne. 1957.
- [61] ROSS, J. W. & FRANT, M. S.: Potentiometric titrations of sulfate using an ion-selective lead electrode. *Anal. Chem.* 41. 967—969. 1969.



- [62] ROSS, J. W. & FRANT, M. S.: Chelometric indicator titrations with the solid-state cupric selective electrode. *Anal. Chem.* **41**. 1900—1902. 1969.
- [63] SELMER-OLSEN, A. R. & ØIEN, A.: Determination of chloride in aqueous soil extracts and water samples by means of a chloride selective electrode. *Analyst*. **98**. 412—415. 1973.
- [64] SHAINBERG, I. & KEMPER, W. D.: Transport numbers and mobilities of ions in bentonite membranes. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **36**. 577—582. 1972.
- [65] SHAW, E. C. & WILLEY, P.: Nitrate ion concentration in well water. *Calif. Agric.* **23**. 11—17. 1969.
- [66] SMART, R. St. C., THOMAS, A. D. & DROWER, D. P.: Selective ion electrode measurements of chloride concentrations in the determination of cation exchange capacity of soils. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* **5**. 1—11. 1974.
- [67] SOMMERFELDT, T. G., MILNE, R. A. & KOZUB, G. C.: Use of the nitrate-specific ion electrode for the determination of nitrate nitrogen in surface and ground water. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* **2**. 415—420. 1971.
- [68] SUSINI, J. & ROUAULT, M.: Tests with a sodium ion-selective electrode for the analysis of saline soils. *Cahiers ORSTROM, Pedologie* **10**. 309—318. 1972.
- [69] TALIBUDEEN, O.: Exchange of potassium in soils in relation to other cations. *Proc. 9th Coll. I.P.I. Landshut*. 97—111. 1972.
- [70] TALIBUDEEN, O.: The nutrient potential of the soil. *Soils Fertil.* **37**. (3) 41—45. 1974.
- [71] TANJI, K. K.: Solubility of gypsum in aqueous electrolytes as affected by ion association and ionic strengths up to 0.14 M and at 25°C. *Environm. Sci. Technol.* **3**. 656—661. 1969.
- [72] WIKLANDER, L. & ANDERSSON, A.: The composition of the soil solution as influenced by fertilization and nutrient uptake. *Geoderma* **11**. 157—166. 1974.
- [73] WOOLSON, E. A., AXLEY, I. H. & KEARNEY, P. C.: Soil calcium determination using a calcium-specific ion electrode. *Soil Sci.* **109**. 279—281. 1970.

RÉDLY LÁSZLÓNÉ

MTA Talajtani és Agrokémiai  
Kutató Intézete, Budapest

Érkezett: 1975. október 13.